

Nonaqueous electrolyte secondary battery

Publication number: CN1227004

Publication date: 1999-08-25

Inventor: MASAKI KITAGAWA (JP); HIZURU KOSHINA (JP);
YOSHIHIRO KASHIHARA (JP)

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)

Classification:





- international: **H01M4/58; H01M4/58**; (IPC1-7): H01M10/40;
H01M4/02; H01M4/58

- European: H01M4/587; H01M4/133; H01M10/0525

Application number: CN19988000702 19980529

Priority number(s): JP19970141920 19970530

Also published as:

 EP0917228 (A1)
 WO9854779 (A1)
 US6403259 (B1)
 CN1118880C (C)

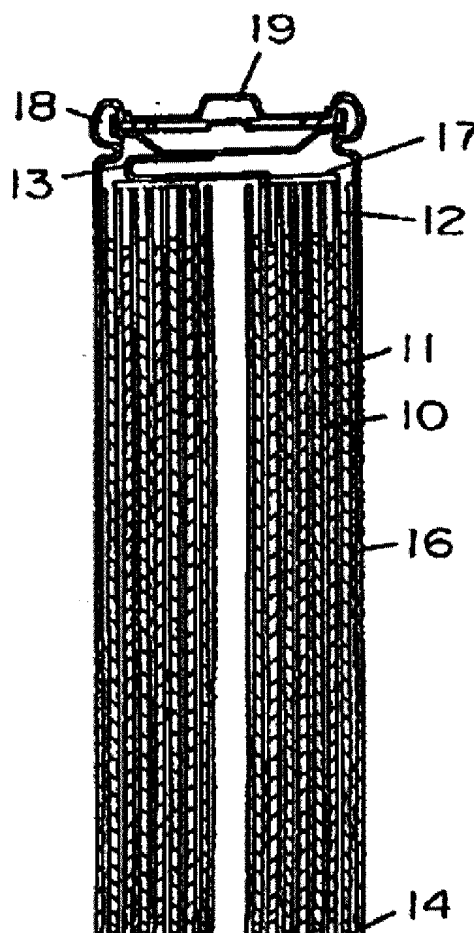
Report a data error here

Abstract not available for CN1227004

Abstract of corresponding document: **EP0917228**

Enhancement of the storage property at a high temperature and discharge characteristics at a low temperature of a nonaqueous electrolyte secondary cell is intended. A negative electrode material which is prepared by covering the surface of a nucleus made of a graphite powder with a carbonaceous matter, the graphite powder having a specified plane interval, spectrum value, mean particle size, specific surface area, tapping density, and (110)/(004) X-ray peak intensity ratio, is used in the nonaqueous electrolyte secondary cell.

FIG. 2



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 10/40

H01M 4/58 H01M 4/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98800702.9

DS

[43]公开日 1999年8月25日

[11]公开号 CN 1227004A

[22]申请日 98.5.29 [21]申请号 98800702.9

[30]优先权

[32]97.5.30 [33]JP [31]141920/97

[86]国际申请 PCT/JP98/02400 98.5.29

[87]国际公布 WO98/54779 日 98.12.3

[85]进入国家阶段日期 99.1.26

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

共同申请人 三菱化学株式会社

[72]发明人 北川雅规 越名秀 杉本豊次

山口祥司 林 学

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

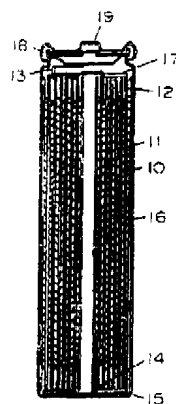
代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 非水电解质二次电池

[57]摘要

本发明的目的是提高非水电解液二次电池二次电池在高温下的保存特性和低温时的放电特性。它是一种使用了在具有规定面间隔、光谱值、平均粒径、比表面积、筛粒密度、(110)/(004)X射线峰强度比的石墨芯表层覆盖碳物质而形成的负极材料的非水电解液二次电池。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种非水电解质二次电池, 其特征在于, 具备正极和负极及位于两者之间的隔膜, 前述负极为能够通过充放电可逆地反复嵌入或脱嵌锂离子的负极材料, 以具备以下特性的块状石墨粉末为芯, 即

(1) 广角 X 射线衍射法测得的(002)面的面间隔(d_{002})小于 3.37 埃、且 C 轴方向的晶粒的大小(L_c)至少在 1000 埃以上,

(2) 氦离子激光拉曼光谱测得的 1360cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 的峰强度比 R 在 0.3 以下、且 1580cm^{-1} 峰的半幅值在 24cm^{-1} 以下,

(3) 平均粒径为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 、且最薄处厚度至少在 $3\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下,

(4) BET 法测得的比表面积在 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

(5) 筛粒密度在 0.5g/cc 以上 1.0g/cc 以下,

(6) 广角 X 射线衍射法测得的(110)/(004)的 X 射线衍射峰强度比在 0.015 以上,

在该芯表面覆盖碳前体后, 在 $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ 的惰性气体氛围中烧制, 将形成了碳物质表层的多层结构的碳粉作为负极材料使用。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中用于成芯的石墨的平均圆度在 0.940 以上。

3. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中多层结构碳粉材料的筛粒密度在 0.7g/cc 以上 1.2g/cc 以下。

4. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中用 BET 法测得的多层结构碳粉材料的比表面积为 $1.0 \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的非水电解质二次电池, 其中多层结构碳粉材料的平均粒径为 $11 \sim 40\mu\text{m}$, 最薄处厚度的平均值在 $4\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下。

6. 一种非水电解质二次电池, 其特征在于, 具备正极和负极及位于两者之间的隔膜, 前述正极的活性物质是含有锂的氧化物(化学式 Li_xMO_2 , M 为选自 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 的一种以上过渡金属, x 在 0 以上、1.2 以下), 前述负极为能够通过充放电可逆地反复嵌入或脱嵌锂离子的负极材料, 以具备以下特性的块状石墨粉末为芯, 即

(1) 广角 X 射线衍射法测得的(002)面的面间隔(d_{002})小于 3.37 埃、且 C 轴方向的晶粒的大小(L_c)至少在 1000 埃以上,

(2) 氦离子激光拉曼光谱测得的 1360cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 的峰强度比 R 在 0.3 以

下、且 1580cm^{-1} 峰的半幅值在 24cm^{-1} 以下,

(3)平均粒径为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 、且最薄处厚度至少在 $3\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下,

(4)BET 法测得的比表面积在 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

(5)筛粒密度在 0.5g/cc 以上 1.0g/cc 以下,

- 5 (6)广角 X 射线衍射法测得的(110)/(004)的 X 射线衍射峰强度比在 0.015 以上,

在该芯表面覆盖碳前体后, 在 $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ 的惰性气体氛围中烧制, 将形成了碳物质表层的多层结构的碳粉作为负极材料使用.

说明书

非水电解质二次电池

5 技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池，特别涉及锂离子二次电池的负极用碳材料。

背景技术

10 以往，为使非水电解质二次电池实现高电压、高容量的高能量密度化，对所谓锂二次电池进行了研究，该锂二次电池的负极活性物质为金属锂，正极活性物质为过渡金属的氧化物、硫化物、硒化物等硫属化合物，例如二氧化锰、二硫化钼和硒化钛等，非水电解质为锂盐的有机溶剂溶液构成的有机电解液。但是，该锂二次电池的正极活性物质虽然能够选择充放电特性较好的层状化合物，但其负极的金属锂的充放电特性并不好。所以，难以延长反复充放电的循环寿命，而且，可能会出现因内部短路而发热的现象，在安全性上存在问题。即，作为负极活性物质的金属锂因放电而转变为锂离子溶于有机电解液中。溶出的锂离子又通过充电作为金属锂在负极表面析出，但不是象原先那样全部光滑地析出，而是作为树枝状或苔状的活性金属结晶析出。活性金属结晶在分解电解液中的有机溶剂的同时，金属结晶自身表面被钝化膜包覆而失活，难以放电。其结果是，随着充放电循环的进行，负极容量减少，所以，在制造电池时，必须使负极容量远大于正极容量。此外，活性树枝状金属锂结晶通过隔膜与正极接触，会出现内部短路的现象。内部短路可能会造成电池发热。

25 因此，提出了负极材料采用通过充放电能够可逆反复进行嵌入和脱嵌的碳材料的所谓锂离子二次电池，对它进行了积极的研究开发，已经进入实用化阶段。该锂离子二次电池只要不过充电，在充放电时，就不会在负极表面析出活性树枝状金属锂结晶，所以，期望能够大大提高安全性。而且，该电池比负极活性物质为金属锂的锂二次电池具备更好的高充放电率特性和循环寿命，近年对这种电池的需求正迅速增加。

30 4V 级锂离子二次电池的正极活性物质可采用或正在研究相当于放电状态的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等锂和过渡金属的复合氧化物。电解质可使用与锂二次电池同样的有机电解液或聚合物固体电解质等非水电解质。

所用的负极材料为石墨时，嵌入锂离子，以生成的层状化合物 C_6Li 为基准，每 1g 碳的容量理论值为 372mAh，所以，作为与比容量的理论值接近的实用电池的负极，在各种碳材料中应选择单位体积的容量值、即容量密度(mAh/cc)尽可能高的碳材料。

5 作为各种碳材料，在俗称为硬碳的难石墨化碳中发现了超过前述比容量理论值(372mAh/g)的材料，并进行了进一步研究。但是，由于难以转变为石墨的非晶形碳的真比重较小、体积较大，所以实际上很难提高单位体积的负极容量密度。而且还有很多问题，如充电后的负极电位不能说已经达到接近金属锂电位的程度，以及放电电位不稳定等。

10 与上述相反，当负极使用结晶性较高的天然石墨和人造石墨粉末时，充电后的电位与金属锂电位接近，且放电电位较平稳，实际用于电池时由于其充放电特性有所提高，所以最近石墨系粉末正成为负极材料的主流。

 其中，锂离子二次电池的负极用石墨粉末的平均粒径如果较大，则其高充放电率特性和低温时的放电特性就可能较差。所以，粉末的平均粒径如果较小，则
15 高充放电率特性和低温的放电特性就有所提高，但如果平均粒径太小，则产生的问题是，由于粉末的比表面积过大，这样通过初充电被嵌入粉末中的锂对第 1 次循环以后的放电不起作用，使不可逆容量增大。这种现象不仅对实现高能量密度是致命的缺点，而且当电池被放置在温度超过 100℃ 的高温下时，会使有机电解液中的溶剂分解，电池不仅自身会放电，而且可能使电池内压升高，引起漏液
20 事故，使电池的可靠性降低。

 从上述事实就不难理解对于负极用石墨粉末来讲，至关重要的是适当的比表面积和平均粒径。从以上观点出发提出的发明有，日本专利公开公报平 6-295725 号揭示了使用根据 BET 法测得的比表面积为 $1 \sim 10m^2/g$ 、平均粒径为 $10 \sim 30\mu m$ 、且粒径在 $10\mu m$ 以下的粉末的含量和粒径在 $30\mu m$ 以上的粉末的含量至少
25 一种在 10% 以下的石墨粉末；特别是日本专利公开公报平 7-134988 号揭示了使用球状石墨粉末，该球状石墨粉末可通过低温下对石油沥青进行热处理，由生成的中间相碳微珠(mesocarbon microbeads)转变而得，通过广角 X 射线衍射法测得的(002)面的面间隔(d002)为 $3.36 \sim 3.40$ 埃，BET 法测得的比表面积为 $0.7 \sim 5.0m^2/g$ 。

30 前述发明不仅极有效地提高了锂离子二次电池的高充放电率特性和低温时的放电特性，而且能够有效降低可以说是不可能改变的循环初期决定的不可逆容量。但是，高温放置时的保存性和可靠性不够好，而且负极的比容量(mAh/g)和

容量密度(mAh/cc)也不能令人满意。本发明的目的是改善锂二次电池的可靠性和高能量密度化。

发明的揭示

5 为了解决前述锂离子二次电池存在的问题，本发明能够实现的非水电解质二次电池以具备以下6种特性的块状石墨粉末为芯，即

(1)广角X射线衍射法测得的(002)面的面间隔(d_{002})小于3.37埃、且C轴方向的晶粒的大小(L_c)至少在1000埃以上，

10 (2)氩离子激光拉曼光谱测得的 1360cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 的峰强度比R在0.3以下、且 1580cm^{-1} 峰的半幅值在 24cm^{-1} 以下，

(3)平均粒径为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 、且最薄处厚度至少在 $3\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下，

(4)BET法测得的比表面积在 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，

(5)筛粒密度在 0.5g/cc 以上 1.0g/cc 以下，

15 (6)广角X射线衍射法测得的(110)/(004)的X射线衍射峰强度比在0.015以上，

在该芯表面覆盖碳前体后，在 $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ 的惰性气体氛围中烧制，将形成了碳物质表层的多层结构的碳粉作为负极材料使用，这样就能够使初期循环的不可逆容量尽可能小，同时提高电池高温放置时的保存性和可靠性，确保良好的高效率放电特性和低温时的放电特性，并提高了比容量。

对附图的简单说明

20 图1是为比较本发明效果而进行可逆容量和不可逆容量测定的钮扣形电池的剖面图。图2是本发明实施状态中的构成螺旋状电极组的圆筒状电池的剖面图。

实施发明的最佳状态

25 本发明权利要求1所述的发明是正极和负极之间配置了隔膜的非水电解质二次电池，前述负极为能够通过充放电可逆地反复嵌入或脱嵌锂离子的负极材料，以具备以下6种特性的块状石墨粉末为芯，即

30 (1)广角X射线衍射法测得的(002)面的面间隔(d_{002})小于3.37埃、且C轴方向的晶粒的大小(L_c)至少在1000埃以上，

(2)氩离子激光拉曼光谱测得的 1360cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 的峰强度比R在0.3以下、且 1580cm^{-1} 峰的半幅值在 24cm^{-1} 以下，

- (3)平均粒径为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 、且最薄处厚度至少在 $3\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下，
 (4)BET 法测得的比表面积在 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，
 (5)筛粒密度在 0.5g/cc 以上 1.0g/cc 以下，
 (6)广角 X 射线衍射法测得的(110)/(004)的 X 射线衍射峰强度比在 0.015 以

上，
 在该芯表面覆盖碳前体后，在 $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ 的惰性气体氛围中烧制，将形成了碳物质表层的多层结构的碳粉作为负极材料使用而构成非水电解质二次电池，这样就能够改善锂离子二次电池的各种特性，同时达到高能量密度化的目的。

将高纯度、且具有高结晶性的天然或人造鳞状或鳞片状石墨进行倒角粉碎或
 切断粉碎成球状后进行筛分，在过程中将石墨粉末厚度较大、即鳞片状粒子中接近球状的粒子集中，就能够不增大比表面积而获得筛粒密度在 0.5 以上的粒子，即具备上述(1)~(6)特性的块状石墨粒子。而且，此时用广角 X 射线衍射法测得的(110)/(004)的 X 射线衍射峰强度比在 0.015 以上的较好，平均圆度(以相当于粒子面积的圆的周长为分子、拍摄到的粒子投影图像的周长为分母算出的比例，粒子图像越接近圆形则该比值越接近 1，粒子图像为细长形或形状不规则，则该值较小)在 0.940 以上，作为形状系数接近球状。例如有一种方法是，在利用流体能量粉碎机将鳞片状石墨粒子进一步微细粉碎的过程中，进行倒角，将粒子粉碎成盘状或片状后筛分。但只要所得石墨粒子具备以上(1)~(6)的物理性质即可，对其制作方法没有特别的限定。

上述石墨粉末的平均粒径较好的是在 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内，更好为 $12 \sim 26\mu\text{m}$ ，最好是 $15 \sim 23\mu\text{m}$ ，此时，粒径不足 $10\mu\text{m}$ 的粉末的含量一般在 20 % 以下，较好在 10 % 以下，或粒径超过 $25\mu\text{m}$ 的粉末的含量在 20 % 以下，较好在 10 % 以下。进一步希望粒径不足 $10\mu\text{m}$ 及粒径超过 $25\mu\text{m}$ 的粉末的含量都在 20 % 以下，较好是在 10 % 以下及 20 % 以下，更好是都在 10 % 以下。BET 法测得的比表面积一般在 $3.5 \sim 10.0\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内，较好为 $4.0 \sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更好是在 $4.0 \sim 7.0\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

以嵌入锂离子而生成的层状化合物 C_6Li 为基准，每 1g 碳的容量理论值为 372mAh，按照上述标准选定的石墨粒子越接近该理论值越好，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充放电率，对使用了锂金属对置电极的半电池进行容量测定，测得的比容量一般在 330mAh/g 以上，更好是在 350mAh/g 以上。

本发明能够采用的覆盖在石墨粒子表面的碳前体，首先，可采用在液相进行碳化的有机物有包括软沥青和硬沥青在内的煤焦油沥青、煤液化油等煤系重质

油, 沥青烯等直馏系重质油, 原油、石脑油等热分解时副产的原油沥青(naphtha tar)等分解系重质油等石油系重质油, 对分解系重质油进行热处理而获得的乙烯焦油沥青、FCC 倾析油(decart oil)、阿什兰沥青(Ashland pitch)等热处理沥青等, 还可使用聚氯乙烯、聚乙烯乙酸酯、聚乙烯丁酸酯、聚乙烯醇等乙烯类高分子, 3-甲基苯酚甲醛树脂、3,5-二甲基苯酚甲醛树脂等被取代的酚醛树脂, 萘烯、十环烯、蒽等芳香族烃类, 吩噻和吡啶等氮的环化物, 噻吩等硫的环化物等。此外, 可采用在固相进行碳化的有机物有纤维素等天然高分子, 聚偏氯乙烯和聚丙烯腈等链状乙烯树脂, 聚二苯等芳香族聚合物, 糠醛树脂、苯酚-甲醛树脂、亚胺树脂等热硬化性树脂和糠醛这样的热硬化性树脂原料等。根据需要, 可选择适当的溶剂使这些有机物溶解稀释, 使其附着在石墨粒子芯表面。

本发明一般是混合所述的石墨粒子芯和碳前体, 然后对其进行加热, 获得中间体, 接着碳化烧制, 再粉碎, (最终获得在石墨粒子芯表面形成了碳物质表层的多层结构的碳粉, 多层结构的碳粉中的碳物质比例一般调整在 50 重量% 以下 0.1 重量% 以上, 较好是在 25 重量% 以下 0.5 重量% 以上, 更好是在 15 重量% 以下 1 重量% 以上, 特别好的是在 10 重量% 以下 2 重量% 以上。)

另外, 制备本发明的多层碳物质的步骤有以下 4 步。

步骤 1: 用各种市售的混合机或搅拌机混合石墨粒子和碳前体, 如有必要还可混合入溶剂, 获得混合物;

步骤 2: 如有必要一边搅拌前述混合物一边加热, 获得除去了溶剂的中间体;

步骤 3: 在氮气、二氧化碳、氩气等惰性气体氛围下, 在 700 °C 以上 2800 °C 以下的温度范围内对前述混合物或中间体加热, 获得碳化物;

步骤 4: 如有必要将前述碳化物加以粉碎、破碎、分级处理等, 进行粉体加工。这些步骤中的步骤 2 和步骤 4 可根据具体情况省略, 步骤 4 还可在步骤 3 之前进行。

此外, 作为步骤 3 的热处理条件, 受热过程中的温度条件很重要。其温度下限因碳前体的种类、受热过程而异, 一般在 700 °C 以上, 较好是在 900 °C 以上。另外, 上限温度可达到基本上不超过石墨粒子芯的结晶结构的有序结构所达到的温度。所以, 热处理的上限温度一般在 2800 °C 以下, 较好的是在 2000 °C 以下, 更好是在 1500 °C 以下。上述热处理条件的升温速度、冷却速度和热处理时间等可根据需要任意设定。另外, 也可以在比较低的温度范围内进行热处理后, 升温至所规定的温度。本步骤中所用的反应设备可以是分开的, 也还可以是连续的, 或是一台装置或多台装置。

上述形成碳物质表层的本发明的多层结构碳粉材料通过拉曼光谱分析法测得的峰强度比 R 的值、X 射线广角衍射的衍射图所得的 d_{002} 、及 L_c 值，比较理想的是不超过形成芯的石墨材料的结晶度，即 R 值、半幅值 ΔV 及 d_{002} 值比芯的各项值大，而 L_c 比芯的要小。具体的多层结构碳粉材料的 R 值一般在 0.01 以上 1.0 以下，较好是在 0.05 以上 0.8 以下，更好是在 0.1 以上 0.6 以下，特别好的是在 0.2 以上 0.4 以下的范围内，而且，在芯的值之上。此外，较好是使用平均粒径为 $11 \sim 40\mu\text{m}$ 的碳粉材料，更好为 $13 \sim 30\mu\text{m}$ ，特别好的是 $16 \sim 25\mu\text{m}$ 。此时，粒径不足 $10\mu\text{m}$ 的粉末的含量一般在 20 % 以下，较好是在 10 % 以下，或粒径超过 $25\mu\text{m}$ 的粉末的含量在 20 % 以下，较好是在 10 % 以下，更好是粒径不足 $10\mu\text{m}$ 及超过 $25\mu\text{m}$ 的粉末的含量都在 20 % 以下，最好是分别在 10 % 以下及 20 % 以下，特别好的是都在 10 % 以下。另外，粒子最薄处厚度的平均值较好是在 $4\mu\text{m}$ 以上平均粒径以下。BET 法测得的比表面积一般为 $1.0 \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，较好为 $1.5 \sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更好为 $2.0 \sim 3.5\text{m}^2/\text{g}$ 。多层结构的碳粉材料的筛粒密度大于利用碳覆盖使用的芯石墨材料，较好的是控制在 $0.7 \sim 1.2\text{g/cc}$ 的范围内。将在此范围内的碳粉与粘合剂或各种添加剂混合，用涂布或压涂等方法涂在铜或镍等集电体上，成形后能够作为电极使用。然后，利用平板轧压机或滚筒轧压机等通过压延来调整电极上的活性物质层的密度(以下称为极板密度)。这时极板密度一般在 1.2 以上 1.6 以下，更好是在 1.3 以上 1.5 以下，这样可以不降低电池在低温放电时或高放电率时的电池容量，就能够使相当于电池单位体积的容量达到最大。用上述制得的负极和常用的锂离子电池用金属氧族元素系正极构成的电池能够达到 4V 级这样的高电压，而且容量较大，初期循环的不可逆容量较小，高温放置时的电池保存性和可靠性都较高，且高放电率特性和低温时的放电特性也较好。所用的氧族元素系正极较好的是 Li_xMO_2 (M 为 1 种以上过渡金属， x 为 $0 \sim 1.2$)，特别理想的是 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和其中的 Co 、 Ni 、 Mn 的一部分被其他过渡金属等元素取代的材料。

本发明对电解液没有特别的限定，采用上述 4V 级正极和本发明的负极构成的电池中的电解液的溶剂较好为以耐氧化性和低温特性均良好的 1 种以上选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等的环状碳酸酯和 1 种以上选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等的链状碳酸酯的混合溶剂为主成分的溶剂。而且，如有必要，还可混合脂肪族碳酸酯和醚类等其他溶剂。混合比例按照体积换算是环状碳酸酯为全部溶剂的 5 - 50 %，较好为 15 - 40 %，链状碳酸酯为 10 - 90 %，较好为 20 - 90 %。

此外, 正极使用 3V 级等较低电位材料时, 也可使用上述溶剂之外的溶剂。

这些溶剂的溶质可使用锂盐, 一般公知的锂盐有 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等。

5 对上述以外的电池在构成上所需的部件的选择没有特别的限定。

将形成上述碳物质表层的多层结构的碳粉材料作为负极使用的电池与负极为不形成碳物质表层的石墨粒子的电池, 或使用不具有上述(1)~(6)特性的石墨粒子、以形成碳物质表层的多层结构的碳粉材料为负极的电池相比, 其高充放电率性能和低温时的高放电率性能均有所提高。而且, 由于高温下电解液中的有机溶
10 剂难以分解, 电池内压不容易上升, 因此能够防止以往出现的电解液漏液事故。此外, 由于多层结构的碳粉能够减小比表面积, 因此即使在高温下电解液中的有机溶剂也难以分解, 所以高温下电池性能劣化的可能性变小。

实施例

15 以下, 利用图表对本发明的实施状态进行详细说明。

测定方法

(1)以体积为基准的平均粒径

将约 1cc 聚氧乙烯(20)山梨糖醇单月桂酯的 2vol%水溶液作为表面活性剂使用, 将其预先混合入碳粉中, 然后将离子交换水作为分散介质, 用堀场制作所制造的激光衍射式粒度分布计 LA-700 对以体积为基准的平均粒径(正中径)进行测定。
20

(2)筛粒密度

使用(株)セイシン企业公司制造的粉体密度测定器タップデンサ-(tap denser) KYT-3000 和试样能够通过的孔径为 $300\mu\text{m}$ 的筛子, 使粉体落到 20cc 的筛粒盒
25 中, 将整个盒填满之后, 进行 1000 次行程长为 10mm 的敲击, 测定此时的筛粒密度。

(3)BET 比表面积的测定

用大仓理研社制造的 AMS-8000, 在 350°C 的温度下加热进行预干燥, 使氮气通过 15 分钟后, 在因氮气吸附造成相对压力为 0.3 时利用 BET1 点法进行测定。

30 (4)X 射线衍射

在试样中混合入约 15 % 的 X 射线标准高纯度硅粉, 然后装入试样盒中, 以利用石墨单色仪进行单色化处理的 $\text{CuK}\alpha$ 射线为射线源, 通过反射式衍射法测定

广角 X 射线衍射曲线。利用测得的广角 X 射线衍射曲线，用学振法测定(002)面的面间隔(d_{002})和 C 轴方向的晶粒大小(L_c)。

(5)拉曼测定

- 5 利用日本分光社制造的 NR-1800，进行使用波长为 514.5nm 的氩离子激光的拉曼光谱分析，对 1580cm^{-1} 附近的峰 PA 的强度 I_A 、 1360cm^{-1} 范围的峰 PB 的强度 I_B 进行测定，同时还测定强度比 $R = I_B/I_A$ 的值。此外，以波数(cm^{-1})为单位，求出 1580cm^{-1} 附近的峰 PA 的半幅值。对试样进行调制时，使粉末状态的粉体自由下落到盒中，一边用激光照射盒内的试样表面，一边使盒沿着与激光垂直的面旋转进行测定。

10 (6)碳粉最薄处厚度的平均值

用模具对各供试石墨粉末加压，使它们成型后，由成型体和加压方向平行方向的剖面的 SEM 像求出碳粉厚度的平均值。即，对碳粉最薄处的厚度方向上的值测定 100 次，求其平均值。

(7)(110)/(004)的 X 射线峰强度比的测定

- 15 用模具对碳粉加压，形成密度约为 1.7g/cc 的粉末，然后利用广角 X 射线衍射法测(110)/(004)的峰强度比，求出平均值。(004)面和(110)面的衍射线是石墨结晶的碳六元环网状平面及其垂直面的衍射线。鳞片状石墨粒子较多的情况与盘状或片状石墨粒子较多的情况相比，前者在形成粉末时，石墨粒子的取向选择与其加压面是平行的。所以，与圆盘状或片状石墨粒子相比，鳞片状粒子较多时，
- 20 (110)/(004)的 X 射线峰强度比较小。

(8)平均圆度的测定

- 用东亚医用电子株式会社制造的流动式粒子图象分析装置 FPIA-1000，用 CCD 照相机每 $1/30$ 秒拍摄一次分散在水中的石墨粒子，然后用实时解析法算出该粒子像对应于整个粒子的平均圆度。所用的分散介质为离子交换水，表面活性剂可使用聚氧乙烯(20)山梨糖醇单月桂酯。以与粒子投影面积相当的圆的周长为分子、拍摄到的粒子投影图像的周长为分母，算出它们的比值即为平均圆度，粒子图像越接近圆形，该值就越接近 1，如果粒子图像为细长形或不规则形，则该值较小。
- 25

基础实验例 1

- 30 图 1 是为测定锂离子二次电池的负极用碳材料的可逆容量和不可逆容量的钮扣形电池的剖面图。图 1 中，在不锈钢制电池外壳 1 的内底面上预先点焊上了不锈钢制膨胀金属构成的格栅 3，利用罐内成型法使格栅 3 和以锂离子二次电池的

负极用碳粉为主成分的混合物固定为一体作为碳电极 5。碳电极 5 的合剂由供试碳粉和丙烯酸类粘合剂按照重量比为 100 : 5 的比例混合而成。不锈钢制盖子 2 的边缘镶嵌着聚丙烯制垫圈 7, 而且, 盖子 2 的内侧表面压着金属锂 4。在碳电极 5 中浸透入非水电解质后, 通过微孔聚乙烯膜构成的隔膜 6 使嵌有垫圈 7 的盖子 2 与电池外壳 1 连接, 使电池外壳 1 的上边缘开口部分向内卷而封口。非水电解质可使用在碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯按照 1 : 1 的体积比混合而成的溶剂中溶解六氟化磷酸锂而形成的有机电解液, 其中的六氟化磷酸锂的浓度为 1mol/l。碳电极 5 使用了 14 种供试碳粉构成电池, 以碳电极 5 为正极, 金属锂电极 4 为负极, 在 20℃ 以电流密度为 0.3mA/cm² 的恒定电流进行充放电。在碳中嵌入锂使电池电压转变为 0V 后, 再从碳中除去锂使电池电压转变为 1.0V, 将求出的容量作为可逆容量。从嵌入所需的电量减去可逆容量即为不可逆容量。这些试验电池的充放电终止电压值与负极碳/正极 LiCoO₂ 类通常使用的电池的充电终止电压 4.20V 和放电终止电压 2.75V 基本一致。

将利用常规方法粉碎获得的鳞片状人造石墨、天然石墨和利用各种粉碎方法使筛粒密度有所提高的人造或天然石墨粉末(试样 No.1 ~ 15), 以及它们的比较试样, 即日本专利公开公报平 7-134988 号揭示的中间相碳微珠(mesocarbon microbeads)转变为石墨后的球状中间相碳微珠(mesocarbon microbeads, MCMB, 试样 No.16)和石油沥青焦炭粉末(试样 No.17)作为负极用供试碳粉, 这些粉末的物理性质、不可逆容量和可逆容量值如表 1 所示。

表 1

| 试样 No. | 原材料 | 制造商 | 商品名 | 粉末的物性値 | | | | | | | | | 電池特性 | | |
|-----------|------|------------|----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | | | | d002 (埃) | Lc (埃) | 拉曼 R 値 | 拉曼 半幅値 (cm^{-1}) | 平均 粒徑 (μm) | 比表 面積 (m^2/g) | 最薄处 平均厚 度(μm) | 筛粒 密度 (g/cc) | 平均 圓度 | (110) / (004) | 可逆 容量 (mAh/g) | 不可逆 容量 (mAh/g) |
| 1 | 人造石墨 | ティムカル | KS15 | 3.36 | 1000 以上 | 0.16 | 21.1 | 7.8 | 14.5 | 1.1 | 0.32 | 0.928 | 0.008 | 351 | 53 |
| 2 | 人造石墨 | ティムカル | KS25 | 3.36 | 1000 以上 | 0.16 | 21.4 | 10.1 | 11.9 | 1.3 | 0.40 | 0.925 | 0.009 | 353 | 43 |
| 3 | 人造石墨 | ティムカル | KS44 | 3.36 | 1000 以上 | 0.15 | 22.2 | 18.8 | 9.3 | 1.8 | 0.41 | 0.919 | 0.010 | 359 | 36 |
| 4 | 人造石墨 | ティムカル | KS75 | 3.36 | 1000 以上 | 0.15 | 22.2 | 23.7 | 7.2 | 2.1 | 0.44 | 0.918 | 0.011 | 353 | 35 |
| 5 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-10 | 3.35 | 1000 以上 | 0.18 | 21.2 | 32.5 | 6.9 | 2.4 | 0.41 | 0.927 | 0.012 | 353 | 32 |
| 6 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20 | 3.36 | 1000 以上 | 0.15 | 24.0 | 14.9 | 8.7 | 1.8 | 0.23 | 0.937 | 0.010 | 356 | 40 |
| 7 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO10 | 3.35 | 1000 以上 | 0.19 | 20.9 | 10.4 | 8.7 | 2.0 | 0.46 | 0.919 | 0.008 | 362 | 39 |
| 8 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO15 | 3.35 | 1000 以上 | 0.17 | 21.5 | 12.9 | 7.8 | 2.3 | 0.46 | 0.927 | 0.009 | 361 | 35 |
| 9 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO20 | 3.36 | 1000 以上 | 0.16 | 21.6 | 18.7 | 6.8 | 2.5 | 0.48 | 0.930 | 0.009 | 358 | 34 |
| 10 | 天然石墨 | 日本石墨 | ACP-20NB | 3.36 | 1000 以上 | 0.18 | 21.6 | 19.0 | 4.9 | 5.4 | 0.64 | 0.947 | 0.038 | 354 | 23 |
| 11 | 天然石墨 | 日本石墨 | ASP-20NB | 3.36 | 1000 以上 | 0.17 | 21.1 | 16.7 | 4.9 | 6.3 | 0.66 | 0.943 | 0.039 | 357 | 20 |
| 12 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20NB | 3.36 | 1000 以上 | 0.20 | 20.9 | 15.7 | 6.6 | 3.5 | 0.61 | 0.942 | 0.032 | 360 | 26 |
| 13 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-0 | 3.36 | 1000 以上 | 0.21 | 22.0 | 22.3 | 5.6 | 5.6 | 0.65 | 0.940 | 0.035 | 358 | 24 |
| 14 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-1 | 3.36 | 1000 以上 | 0.18 | 21.8 | 18.4 | 5.8 | 6.5 | 0.79 | 0.941 | 0.038 | 355 | 24 |
| 15 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-2 | 3.36 | 1000 以上 | 0.24 | 22.1 | 1.7 | 6.4 | 5.8 | 0.70 | 0.940 | 0.039 | 356 | 26 |
| 16 | 人造石墨 | 大阪气体 | MCMB | 3.37 | 700 | 0.19 | 25.4 | 5.3 | 2.9 | 5.3 | 1.10 | 0.966 | 0.120 | 295 | 18 |
| 17 | 人造石墨 | 日本石墨 | CMW-20NB | 3.37 | 750 | 0.32 | 25.0 | 17.2 | 5.3 | 8.1 | 0.95 | 0.961 | 0.110 | 298 | 27 |

从表 1 的结果可看出, L_c 不足 1000 埃的比较试样的球状石墨粉末(试样 No.16)和焦炭粉末(试样 No.17)的不可逆容量较小, 但对能量密度影响较大的可逆容量都不足 300mAh/g, 较小. 与此相反, 原材料为天然石墨和人造石墨粉末的试样 No.1 ~ 15 的可逆容量至少为 350mAh/g, 与比容量的理论值(372mAh/g)相近. 值得注意的是, 其中试样 No.10 ~ 15 的石墨粉末的不可逆容量为 20 ~ 26mAh/g, 其他石墨粉末(试样 No.1 ~ 9)的不可逆容量比上述值小.

因此可以理解, 本发明的前提条件是将广角 X 射线衍射测得的(002)面的面间隔(d_{002})小于 3.37 埃、C 轴方向的晶粒大小(L_c)至少在 1000 埃以上的结晶度和纯度都较高的天然石墨或人造石墨作为锂离子二次电池的负极材料使用, 这样才能获得高水平的可逆容量.

基础实验例 2

使用基础实验例 1 中求出了可逆容量和不可逆容量的负极用碳粉(试样 No.1 ~ 17), 制得圆筒状电池, 测定其在低温时的高放电率特性和充电状态下高温放置时的漏液性.

图 2 为构成螺旋状电极组的圆筒状电池的剖面图. 图 2 中, 将一片带状正极 10 和一片负极 11 与夹在中间的由微孔性聚乙烯膜形成的隔膜 12 卷成螺旋状构成电极组. 正极 10 是将作为活性物质材料的锂和钴的复合氧化物 LiCoO_2 、导电材料炭黑及作为粘合剂的聚四氟乙烯(PTFE)按照重量比 100 : 3 : 10 的比例混合而成的糊状物涂布在作为集电体的铝箔两面、干燥后进行轧压、再按照规定的尺寸剪切而成. 粘合剂 PTFE 使用的是分散溶液. 正极 10 的铝箔上通过点焊连接了正极导电片 13. 负极 11 是这样制成的, 即在供试碳粉中添加丙烯酸系粘合剂溶液, 然后将混合而成的糊状物涂布在作为集电体的铜箔两面, 干燥后轧压, 再按照规定的尺寸剪切而成. 负极 11 的铜箔上通过点焊连接了负极导电片 14. 在卷绕的电极组下面装上了底部绝缘板 15, 再装入镀镍钢板制成的电池外壳 16 内后, 将负极导电片 14 点焊于电池外壳 16 的内底部. 然后, 在电极组上设置上部绝缘板 17, 再嵌入电池外壳 16 开口部分的规定位置, 注入浸透规定量的有机电解液. 所用的有机电解液与基础实验例 1 的相同. 接着, 在周围嵌有垫圈 18 的封口板 19 的内底部通过点焊连接上正极导电片 13. 封口板 19 通过垫圈 18 嵌入电池外壳 16 的开口部, 电池外壳 16 的上边缘卷向内侧封口就制得了电池.

各电池的放电容量受负极容量的限制, 不管哪一种, 各电池的负极用碳粉重量均相同. 其他部件材料的用量、制作方法完全相同, 这样就能够对各种所用的负极用碳粉进行比较.

- 取使用了 17 种负极用碳粉的电池 A ~ Q 各 5 个, 在 20 ℃ 以 100mA(1/5C) 的恒定电流对这些电池充电, 使它们的端电压达到 4.2V 后, 以 100mA(1/5C) 的恒定电流放电, 使电压降至 2.75V, 求出 1/5C 的放电容量。然后, 进行同样的充电后, 以 500mA(1C) 的恒定电流放电至电压为 2.75V, 求出 1C 的放电容量。接着,
- 5 在 20 ℃ 充电后, 在 -20 ℃ 放置 24 小时, 同样求出 -20 ℃ 的 1C 放电容量。使各电池在 20 ℃ 放置, 将电池温度恢复到 20 ℃ 后, 用同样的方法充电, 然后在 100 ℃ 放置 1 天, 观察电池温度转变为 20 ℃ 时是否有漏液现象出现。

比较供试碳粉的物理性质, 将前述电池的性能(5 个电池的平均值)汇总示于表 2。

表 2

| 試料 No. | 原材料 | 制造商 | 商品名 | 電池编号 | 電池性能 | | | |
|-----------|------|--------|----------|------|-------------|-----------|----------------|--------------|
| | | | | | 1/5C 放电量 | 1C 放电量 | -20℃ 1C 放电量 | 高温放置后 漏流量 |
| 1 | 人造石墨 | チムカル | KS15 | A | 511 | 501 | 450 | 5/5 |
| 2 | 人造石墨 | チムカル | KS25 | B | 532 | 523 | 452 | 3/5 |
| 3 | 人造石墨 | チムカル | KS44 | C | 539 | 521 | 410 | 2/5 |
| 4 | 人造石墨 | チムカル | KS75 | D | 549 | 508 | 357 | 0/5 |
| 5 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-10 | E | 537 | 483 | 267 | 1/5 |
| 6 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20 | F | 541 | 528 | 433 | 2/5 |
| 7 | 天然石墨 | エスイーシー | SNO10 | G | 538 | 522 | 473 | 3/5 |
| 8 | 天然石墨 | エスイーシー | SNO15 | H | 545 | 531 | 452 | 2/5 |
| 9 | 天然石墨 | エスイーシー | SNO20 | I | 536 | 520 | 407 | 1/5 |
| 10 | 天然石墨 | 日本石墨 | ACP-20NB | J | 554 | 543 | 421 | 0/5 |
| 11 | 天然石墨 | 日本石墨 | ASP-20NB | K | 561 | 550 | 445 | 0/5 |
| 12 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20NB | L | 557 | 546 | 440 | 0/5 |
| 13 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-0 | M | 553 | 541 | 420 | 0/5 |
| 14 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-1 | N | 554 | 545 | 440 | 0/5 |
| 15 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-2 | O | 560 | 548 | 445 | 0/5 |
| 16 | 人造石墨 | 大阪气体 | MCMB | P | 478 | 463 | 417 | 0/5 |
| 17 | 人造石墨 | 日本石墨 | CMW-20NB | Q | 483 | 468 | 37 | 0/5 |

从表 2 可看出, 表 1 所示的可逆容量较小的试样 No.16 和 17 在 20 ℃ 的 1/5C 和 1C 放电容量较低, 而试样 No.1 ~ 15 的石墨粉末的放电容量相对较大. 但是, 试样 No.1 ~ 15 中, 低温时的高放电率容量(-20 ℃、1C)在 400mAh 以上的电池只有由试样 No.1、2、3、6、7、8、10、11、12、13、14 和 15 的石墨粉末构成的电池 A、B、C、F、G、H、I、J、K、L、M、N 和 O. 而且, 高温放置后完全没有发现漏液现象的电池为试样 No.4、10、11、12、13、14、15、16 和 17 的碳粉构成的电池 D、J、K、L、M、N、O、P 和 Q. 从上述结果可看出, 全部电池性能均良好的电池是由本发明的试样 No.10、11、12、13、14 和 15 的石墨粉末构成的电池 J、K、L、M、N 和 O.

10 实施例和比较例

基础实验例 2 中经过 1/5C 放电容量、1C 放电容量、-20 ℃ 时的 1C 放电容量和高温放置时的漏液性测定的电池中, 将全部电池特性均良好的由试样 No.10、11、12、13、14 和 15 的石墨粉末构成的电池 J、K、L、M、N 和 O 高温放置后, 在基础实验例 2 记载的充放电条件下求出 20 ℃ 时的 1/5C 放电容量, 与高温放置前的 1/5C 放电容量相比, 只显现出 70 ~ 80 % 的放电容量. 这些电池在高温放置时虽然没有出现漏液现象, 其可靠性有所提高, 但电池特性劣化厉害, 所以需要即使在高温放置的情况下, 电池特性劣化程度也较小的电池.

因此, 分别将经过基础实验例 2 的电池性能测定的负极用碳粉(试样 No.1 ~ 17)作为芯, 将石脑油分解后所得的石油类焦油沥青作为碳前体使用, 使其碳化后以 5 重量 % 的比例覆盖芯, 然后在惰性气流下最后进行 1200 ℃ 的热处理. 接着, 冷却至室温, 用粉碎机粉碎, 获得具有一定粒径分布的碳系复合粉末. 这样就在芯表面形成具有新的碳物质表层的多层结构的碳粉(试样 No.18 ~ 34), 将其作为负极用供试碳粉使用.

除了使用 17 种负极用碳粉之外, 与基础实验例 2 同样再分别制作电池 R ~ AH 各 5 个, 同样测定它们的电池性能, 并测定高温放置后没有出现漏液现象的电池的 1/5C 放电容量.

对应于供试碳粉的物理性质, 将前述电池性能汇总示于表 3.

表 3

| 试样 No. | 芯材 试料 No. | 原材料 | 制造商 | 商品名 | 粉末的物性値 | | | | 电 池 编 号 | 电池性能 | | | | |
|-----------|-----------------|------|------------|----------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | | 平均 粒径 (μm) | 比表 面积 (m^2/g) | 最薄处 平均厚 度(μm) | 筛粒 密度 (g/cc) | | 1/5C 放电 容量 (mAh) | 1C 放电 容量 (mAh) | - 20℃ 1C 放电 容量 (mAh) | 高温 放置后 1/5C 放 电容量 (mAh) | 高温放 置前后 1/5C 放 电容量 比(%) |
| 18 | 1 | 人造石墨 | ティムカル | KS15 | 12.0 | 4.9 | 1.9 | 0.47 | R | 520 | 513 | 448 | 4/5 | - |
| 19 | 2 | 人造石墨 | ティムカル | KS25 | 12.4 | 4.5 | 2.4 | 0.57 | S | 542 | 530 | 454 | 2/5 | - |
| 20 | 3 | 人造石墨 | ティムカル | KS44 | 17.7 | 4.2 | 2.6 | 0.61 | T | 549 | 532 | 411 | 1/5 | - |
| 21 | 4 | 人造石墨 | ティムカル | KS75 | 23.2 | 3.1 | 3.1 | 0.74 | U | 553 | 520 | 357 | 0/5 | 82.3 |
| 22 | 5 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-10 | 38.8 | 2.5 | 3.3 | 0.62 | V | 547 | 490 | 269 | 1/5 | - |
| 23 | 6 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20 | 22.9 | 4.8 | 2.7 | 0.57 | W | 549 | 535 | 434 | 2/5 | - |
| 24 | 7 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO10 | 18.6 | 4.1 | 3.1 | 0.82 | X | 541 | 530 | 475 | 2/5 | - |
| 25 | 8 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO15 | 21.4 | 3.7 | 3.2 | 0.81 | Y | 554 | 537 | 452 | 1/5 | - |
| 26 | 9 | 天然石墨 | エス イ - シ - | SNO20 | 25.2 | 2.9 | 3.4 | 0.83 | Z | 542 | 528 | 409 | 1/5 | - |
| 27 | 10 | 天然石墨 | 日本石墨 | ACP-20NB | 20.2 | 2.6 | 8.1 | 0.81 | AA | 566 | 552 | 423 | 0/5 | 93.8 |
| 28 | 11 | 天然石墨 | 日本石墨 | ASP-20NB | 21.4 | 2.8 | 10.2 | 0.88 | AB | 569 | 559 | 447 | 0/5 | 93.8 |
| 29 | 12 | 人造石墨 | 日本石墨 | SP-20NB | 21.5 | 2.8 | 4.9 | 0.70 | AC | 567 | 549 | 443 | 0/5 | 93.8 |
| 30 | 13 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-0 | 24.8 | 2.3 | 7.6 | 0.85 | AD | 560 | 550 | 425 | 0/5 | 94.6 |
| 31 | 14 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-1 | 24.0 | 2.4 | 10.5 | 0.94 | AE | 561 | 552 | 458 | 0/5 | 94.8 |
| 32 | 15 | 天然石墨 | 中越石墨 | H-2 | 21.2 | 2.6 | 8.3 | 0.92 | AF | 563 | 557 | 462 | 0/5 | 95.4 |
| 33 | 16 | 人造石墨 | 大阪气体 | MCMB | 6.5 | 1.8 | 6.1 | 1.26 | AG | 485 | 570 | 415 | 0/5 | 92.8 |
| 34 | 17 | 人造石墨 | 日本石墨 | CMW-20NB | 17.2 | 1.6 | 8.7 | 1.05 | AH | 487 | 473 | 374 | 0/5 | 92.8 |

从表 3 可看出, 具有多层结构的碳粉的 1/5C 放电容量、1C 放电容量、-20℃时的放电容量均没有发生变化。但是, 以基础实验例 2 中出现漏液现象的试样 No.1、2、3、5、6、7、8 和 9 为芯的多层结构碳粉试样(No.18、19、20、22、23、24、25、26)制得的电池 R、S、T、V、W、X、Y、Z 的漏液量有减少的倾向, 但没有完全防止漏液现象的出现。另外, 高温放置后完全没有发现漏液的电池是试样 21、27、28、29、30、31、32、33 和 34 的多层结构碳粉制得的电池 U、AA、AB、AC、AD、AE、AF、AG 和 AH。这些电池在高温放置后的 1/5C 放电容量是高温放置前的 1/5C 放电容量的 82 ~ 96%, 由于使用了多层结构碳粉, 所以高温放置后的 1/5C 放电容量有所增大。其中, 用试样 27、28、29、30、31 和 32 的多层结构碳粉制得的电池 AA、AB、AC、AD、AE 和 AF 在高温放置后的 1/5C 放电容量都至少在 530mAh 以上, 在高温放置前的 1/5C 放电容量的 93% 以上。从上述结果可看出, 全部电池性能都良好的是试样 No.27、28、29、30、31 和 32 的多层结构碳粉制得的电池 AA、AB、AC、AD、AE 和 AF。

为获得上述多层结构碳粉而进行烧制的温度为 1300℃, 但在 700 ~ 2800℃ 的温度范围内所获得的粉末具有同样的性质, 与本发明的效果相同。多层结构碳粉通过混合芯材料和沥青而制得, 作为芯使用的石墨粉末和形成新的表层的碳物质的重量比为 95: 5, 但只要两者的重量比在 99: 1 ~ 50: 50 的范围内, 就能够获得同样的性质, 与本发明的效果相同。

此外, 以上所述的本发明作为非水电解液只对有机电解液进行了说明, 但对由聚合物等阳离子导电性固体电解质构成的二次电池也同样适用。

产业上利用的可能性

如上所述, 本发明的负极用石墨粉末的比容量至少为理论值(372mAh/g)的 95%, 也就是 354 ~ 360mAh/g(95.2 ~ 96.8%), 不可逆容量为 20 ~ 26mAh/g, 较小, 有助于提高能量密度。特别对于制造不仅高充放电率和低温高放电率性能好、而且高温放置时也不会出现漏液现象、电池性能劣化程度较小、且可靠性高的锂二次电池有效, 对锂二次电池的制造是很有用的。

说明书附图

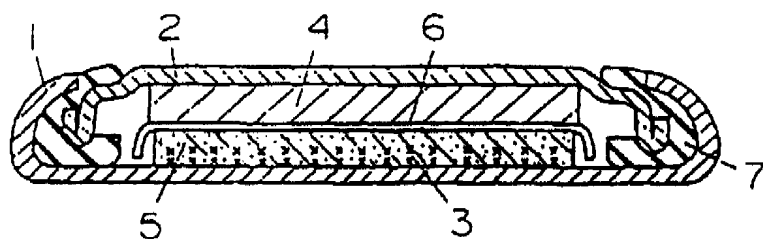


图 1

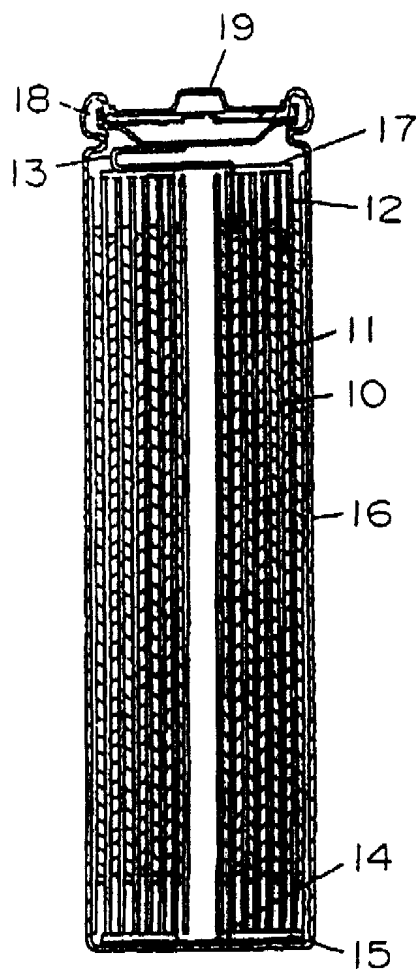


图 2